

mgr inż. Daniel Jarzab¹⁾
mgr inż. Karolina Kraus¹⁾
dr inż. Radosław Lach²⁾

ORCID: 0000-0001-8513-6780

dr inż. Magdalena Zarzecka-Napierala²⁾

ORCID: 0000-0003-0026-4973

dr hab. inż. Agnieszka Gubernat, prof. AGH²⁾

ORCID: 0000-0002-8815-2943

Utilisation of MnSi waste materials as ceramic pigments for colouring clinker products

Utylizacja surowców odpadowych MnSi jako pigmentów ceramicznych do barwienia wyrobów klinkierowych

DOI: 10.15199/33.2024.11.07

Abstract. The paper presents research carried out under the project under Priority Axis I, Knowledge Economy of the Regional Operational Program of the Małopolska Voivodeship 2014 – 2020, entitled: „Development of technology for the production of pigment for colouring red ceramics with the use of MnSi waste generated in the production of ferroalloys with the contract number RPMP.01.02.01-12-0497/17-00”. On the basis of XRD phase composition studies and colour measurements in the CIELab and CIELCh color space, it was shown that it is possible to recycle waste from the production of ferroalloys in which ferrites and coloured manganese oxides are the basic component. The wastes (pigments) differed significantly in manganese content. It was found that the addition of both pigments in an amount less than 1 wt. % does not change the phase composition and thus the colour of clinker bricks. Addition of significantly higher changes the colour of bricks and finally they become grey.

Keywords: ceramic pigment; MnSi; waste material; clinkier; colour measurements; colour space CIEL*a*b*.

Streszczenie. W artykule przedstawiono badania przeprowadzone w ramach projektu I Osi Priorytetowej GOSPODARKA WIEDZY Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Małopolskiego na lata 2014 – 2020, pt.: „Opracowanie technologii produkcji pigmentu do barwienia ceramiki czerwonej z wykorzystaniem odpadu MnSi powstającego przy produkcji żelazostopów o numerze umowy RPMP.01.02.01-12-0497/17-00”. Na podstawie badań składu fazowego XRD i pomiarów barwy w przestrzeni barw CIELab i CIELCh wykazano, że możliwa jest utylizacja odpadów z produkcji żelazostopów, w których podstawowym składnikiem są ferryty i barwne tlenki manganu. Odpady (pigmenty) istotnie różniły się zawartością manganu. Stwierdzono, że dodatek obu pigmentów w ilości mniejszej od 1% mas. nie zmienia składu fazowego i tym samym barwy cegieł klinkierowych, natomiast dodanie ich w znacznie większej ilości powoduje, że cegły zmieniają barwę i ostatecznie stają się szare.

Słowa kluczowe: pigment ceramiczny; MnSi; odpad; klinkier; pomiary barwy; układ przestrzenny CIEL*a*b*.

Various waste and by-products are generated in the production of ferroalloys. In plants producing ferroalloys, among others, ferromanganese and silicomanganese, due to the appropriate chemical composition of the product being modeled in the production process, significant amounts of waste dust with a high content of manganese are generated. Until now, the waste generated has not been used, but only transferred to a landfill. It is possible to use this waste for the production of pigments that can be used in the coloring of red ceramics products, in particular clinker bricks [1 – 5]. Manganese compounds, e.g., (Al,Mn)₂O₃, (Ni, Mn)(Fe,Cr)₂O₄ [6], are used as pigments in the ceramic industry. Depending on the type and amount of admixture, as well as the chemical composition of the mass or enamel, it is possible to obtain yellow, purple, brown, and black colors.

Particularly noteworthy are the waste dusts generated during the production of silicon manganese, which can be used entirely as the basic raw material for the production of

w zakładach wytwarzających żelazostopy, m.in. żelazomangan i krzemomangan, powstają znaczne ilości pyłu odpadowego o dużej zawartości manganu. Dotychczas nie był on wykorzystywany, a jedynie przekazywany na składowisko. Istnieje jednak możliwość wykorzystania go do produkcji pigmentów, do barwienia wyrobów ceramiki czerwonej, a w szczególności cegieł klinkierowych [1 – 5]. Związki manganu, np. (Al, Mn)₂O₃, (Ni, Mn)(Fe, Cr)₂O₄ [6], są stosowane jako pigmenty w przemyśle ceramicznym. W zależności od ich rodzaju i ilości, a także składu chemicznego masy lub szkliwa możliwe jest uzyskanie barwy żółtej, purpurowej, brązowej oraz czarnej. Na szczególną uwagę zasługują pyły odpadowe powstające podczas produkcji krzemomanganu, które w całości mogą być wykorzystane jako podstawowy surowiec do wytwarzania pigmentów. Takie rozwiązanie pozwala na zagospodarowanie i utylizację odpadu składowanego dotychczas w silosach oraz sprzyja ochronie środowiska.

Celem badań była analiza zmiany barwy wyrobów klinkierowych przez odpady MnSi z produkcji żelazostopów. Zakres prac obejmował charakterystykę odpadów, sporządzenie pró-

¹⁾ Ferrocarbo Sp. z o.o.

²⁾ AGH University of Krakow, Faculty of Materials Science and Ceramics

^{*}) Correspondence address: gubernat@agh.edu.pl

pigments. Such a solution allows for the management and disposal of waste stored thus far in silos and promotes environmental protection.

The aim of the study was to analyze the color change of MnSi waste from the production of ferroalloys of clinker products. The scope of work included the characterization of waste (pigments) in terms of chemical composition, phase, and color. Samples – bricks with different amounts of pigment addition, firing them, and characterization in terms of the effect of the addition of pigments on the color of clinker bricks have been prepared.

Characteristics of MnSi waste (pigments)

Table 1 presents the chemical composition of manganese waste (pigments) determined by XRF X-ray fluorescence spectroscopy. For this purpose, a Thermo Fisher Scientific Inc. spectrometer, type ARL Perform^x-9950730, was used. The presented chemical composition shows that the waste (pigments) differ primarily in the content of manganese and silicon. Table 2 presents the phase composition of both wastes. The phase composition of both wastes is dominated by ferrite of different chemical composition and hausmannite, i.e., mixed oxide MnO•Mn₂O₃. In the case of pigment 1, there are other manganese oxides such as: birnessite (MnO₂•H₂O), pyrolusite (MnO₂) and magnesium-manganese oxide ((Mg, Mn)O) in the phase composition in a small amount up to 3% by mass. In pigment 2, a significant amount of approx. 20% by mass of magnesium-manganese oxide ((Mg, Mn)O) is present. In trace amounts, however, there are other manganese oxides, such as birnessite (MnO₂•H₂O) and pyrolusite (MnO₂). The basic impurity of both pigments is potassium chloride – sylvine (KCl). In addition, potassium sulphate is present in a significant amount (about 20 wt%) in pigment 1. Both KCl and K₂SO₄ are impurities from the ferroalloy production process. In the pigments, there are manganese oxides, in which manganese has different oxidation states. Depen-

dek (cegieł) z różną ilością dodatku pigmentów MnSi, wyalenie ich i określenie wpływu dodatku pigmentów na barwę cegieł klinkierowych.

Charakterystyka odpadów MnSi (pigmentów)

W tabeli 1 zestawiono skład chemiczny odpadów manganowych (pigmentów) oznaczony metodą rentgenowską spektroskopii fluorescencji XRF. Odpady (pigmenty) różnią się przede wszystkim zawartością manganu i krzemu. W tabeli 2 podano skład fazowy obu odpadów. Dominuje w nich ferryt o różnym składzie chemicznym i hausmannit, czyli tlenek mieszanym MnO•Mn₂O₃. W przypadku pigmentu 1 w składzie fazowym występują w niewielkiej ilości (do 3% mas.) inne tlenki manganu, takie jak: birnessit (MnO₂•H₂O), piroluzyt (MnO₂) i tlenek magnezowo-manganowy ((Mg, Mn)O). W pigmentcie 2 w znacznej ilości (ok. 20% mas.) obecny jest tlenek magnezowo-manganowy ((Mg, Mn)O). Natomiast w ilości śladowej występują inne tlenki manganu, takie jak birnessit (MnO₂•H₂O) i piroluzyt (MnO₂). Podstawowym zanieczyszczeniem obu pigmentów jest chlorek potasu – sylwin (KCl). Ponadto w pigmentcie 1 w znacznej ilości (ok. 20% mas.) jest siarczan potasu. Zarówno KCl, jak i K₂SO₄ są zanieczyszczeniami pochodzącymi z procesu produkcji żelazostopów. W pigmentach występują tlenki manganu, w których mangan ma różny stopień utlenienia, a tlenki różną barwę. W przypadku manganu o drugim stopniu utlenienia (Mn²⁺) proszek może być czarny, trzecim (Mn³⁺) – ciemnoczerwony lub brązowy, czwartym (Mn⁴⁺) – ciemnozielony, na szóstym (Mn⁶⁺) – zielony, a siódmym (Mn⁷⁺) – fioletowy [7, 8].

Table 1. XRF chemical composition of manganese waste (pigments) MnSi used in the study (per oxides)

Tabela 1. Skład chemiczny XRF odpadów (pigmentów) manganowych MnSi stosowanych w badaniach (w przeliczeniu na tlenki)

Chemical composition/ Skład chemiczny	Waste MnSi/Odpad MnSi	
	no. 1 – pigment 1 [% mas./ nr 1 – pigment 1 [% mas.]	no. 2 – pigment 2 [% mas./ nr 2 – pigment 2 [% mas.]
Mn ₂ O ₃ ^{a)}	24,00 ^{a)}	65,50 ^{a)}
SiO ₂	28,00 ± 0,60	6,62 ± 0,20
Al ₂ O ₃	3,96 ± 0,14	4,12 ± 0,14
Fe ₂ O ₃	3,00 ± 0,08	3,95 ± 0,10
CaO	5,35 ± 0,25	5,05 ± 0,24
MgO	7,11 ± 0,22	3,59 ± 0,16
K ₂ O	12,20 ^{a)}	2,48 ± 0,18
ZnO	3,82 ± 0,47	1,43 ± 0,24
other/inne: TiO ₂ , Na ₂ O, P ₂ O ₃	< 1,00	< 1,00
Bulk density [g/cm ³]/ Gęstość nasypowa [g/cm ³]	1 – 1,6	0,3 – 0,7
Specific surface area [m ² /g]/Powierzchnia właściwa [m ² /g]	10 – 15	3 – 7

^{a)} a result outside the scope of accreditation, covered by the scope of laboratory activities that meet the requirements of the accreditation standard/wynik spoza zakresu akredytacji działalności laboratoryjnej spełniającej wymagania normy akredytacyjnej

Table 2. Phase composition of manganese waste (pigments) MnSi used in the study

Tabela 2. Skład fazowy odpadów (pigmentów) manganowych MnSi stosowanych w badaniach

Chemical composition/ Skład chemiczny	Waste MnSi/Odpad MnSi	
	no. 1 – pigment 1 [% mas./ nr 1 – pigment 1 [% mas.]	no. 2 – pigment 2 [% mas./ nr 2 – pigment 2 [% mas.]
(Mg, Mn, Al, Fe) Ferryt	35,3 – 57,0	41,4 – 43,4
Hausmannit MnO•Mn ₂ O ₃	14,8 – 28,0	30,4 – 31,0
(Mg, Mn)O	2,5 – 2,6	19,6 – 20,2
Sylvin/Sylwin KCl	3,6 – 5,1	4,2 – 4,3
Quartz/Kwarc SiO ₂	3,9 – 4,3	1,5 – 2,4
Birnessit MnO ₂ • H ₂ O	0,2 – 1,5	0,5
Pyrolusite/Piroluzyt MnO ₂	0,9 – 1,1	0,3
K ₂ SO ₄	19,0 – 20,5	–

ding on the oxidation state of manganese, oxides can have different colors. If manganese occurs in the second oxidation state of Mn^{2+} the powder may be black, in third Mn^{3+} dark red or brown, in fourth Mn^{4+} dark green, in sixth Mn^{6+} green, and in seventh Mn^{7+} purple [7, 8].

The color of both pigments was measured and correlated with the phase composition and manganese content. Figure 1 shows the results of color measurements in the CIELab color space and Figure 1 in the CIELCh color space. Based on the measurements of color, phase, and chemical composition, it was found that pigment 1 is lighter than pigment 2 and shows a greenish-brown color. Pigment 2, on the other hand, is dark brown. The saturation of the color of both pigments is low (low value of parameter C) (Fig. 1). The manganese oxides contained in the pigments has the greatest impact on the color. In pigment 1, there is much less manganese in the Mn^{+2} and Mn^{+3} oxidation states, and much more manganese in the Mn^{+4} oxidation state compared to pigment 2, where manganese is mostly in the Mn^{+2} and Mn^{+3} oxidation states. Manganese in the +2 oxidation state is responsible for the black color, in combination with manganese in the Mn^{+3} oxidation state, responsible for the red hue of the color, it leads to the dark brown color of pigment 2. On the other hand, the presence of manganese in the Mn^{+4} oxidation state in pigment 1 leads to its greenish-brown hue.

Measurement preparation and methodology

Pigments 1 and 2 in the amount of 1 wt% and 3 wt% were added to the commercial clinker mass used at Creaton. The mass and waste in various quantities were homogenized in the Controls mixer, type 65-L0006/AM Automix, and brick-shaped samples were formed from the resulting mixtures. The next stage was the drying of the prepared and seasoned samples in Binder chamber dryers at a temperature of up to 200°. Dried samples were fired in a Czylok chamber kiln, type FCF-V40HC at a temperature selected using a Misura high-temperature microscope, 3 HSM 1600 40 for each sample. The firing temperature of bricks, without the addition of pigments and with the addition of both pigments, was in the range of 900 – 1100°. After firing, both without additives and with the addition of waste (pigments), the samples were subjected to quantitative color measurements. For color measurements, a Tri-Color spectrophotometer, type SF80, was used. This method of determining color is based on measuring the amount of light that has been absorbed by the sample after exposure to a light source in a spectrophotometer. The color measurements were made in the spatial coordinate system (scale) $CIE L^*a^*b^*$ (where: L – lightness from 0 for black to 100 for white; +a – measure of red; -a – measure of green; +b – measure of yellow; -b – measure of blue). On the basis of the determined color parameters in the CIELab system, the color parameters in the spatial coordinate system (scale) $CIE L^*C^*h^\circ$ (where: L – lightness; C – saturation, the lower the value, the less bright,

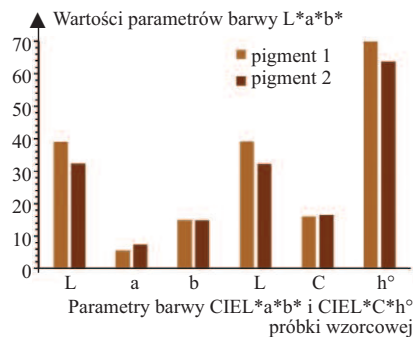


Fig. 1. Results of colour measurements of pigments 1 and 2 by CIELab and CIELCh° colour space

Rys. 1. Wyniki pomiarów barwy pigmentów 1 i 2 w układzie CIELab i CIELCh°

Zmierzone barwę obu pigmentów i skorelowano ją ze składem fazowym oraz zawartością manganu. Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów barwy w przestrzeni CIELab oraz CIELCh. Na podstawie pomiarów barwy, składu fazowego i chemicznego stwierdzono, że pigment 1 jest jaśniejszy od pigmentu 2 i wykazuje barwę zielonobrazową. Natomiast pigment 2 jest ciemnobrazowy. Barwa obu pigmentów jest mało nasycona (mała wartość parametru C) (rysunek 1). Największy wpływ na barwę mają tlenki manganu zawarte w pigmentach. W pigmentcie 1 jest dużo mniej Mn^{2+} oraz Mn^{3+} , a dużo więcej Mn^{4+} w porównaniu z pigmentem 2, zawiera też najwięcej Mn^{2+} oraz Mn^{3+} . Mangan na +2 stopniu utlenienia opowiada za barwę czarną, a w połączeniu z Mn^{3+} prowadzi do ciemnobrazowej barwy pigmentu 2. Z kolei obecność Mn^{4+} w pigmentcie 1 powoduje odcień zielonobrazowy.

Przygotowanie próbek i pomiary

Pigmenty 1 i 2 w ilości 1% mas. oraz 3% mas. dodawano do masy klinkierowej stosowanej w jednej z firm działających w Polsce. Masę wraz z odpadem w różnej ilości homogenizowano w mieszadle i uformowano próbki w kształcie cegieł. Kolejnym etapem było suszenie przygotowanych i wysezonowanych próbek w suszarkach komorowych w temperaturze do 200°C. Następnie próbki wypalano w piecu komorowym w temperaturze dobranej do każdej z próbek za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego. Temperatura wypalania cegieł, bez dodatku pigmentów (próbki wzorcowe) i z dodatkami obu pigmentów, wynosiła 900 – 1100°C. Po wypaleniu próbki bez dodatków, jak i z dodatkami odpadów (pigmentów), poddano ilościowym pomiarom barwy. Metoda ta bazowała na rejestrowaniu ilości światła, jakie zostało zaabsorbowane przez próbkę po ekspozycji na źródło światła znajdujące się w spektrofotometrze. Pomiary barwy wykonano w układzie współrzędnych przestrzennych (skali) $CIE L^*a^*b^*$ (gdzie: L – jasność od 0 w przypadku barwy czarnej po 100 dla barwy białej; +a – miara barwy czerwonej; -a – miara barwy zielonej; +b – miara barwy żółtej; -b – miara barwy niebieskiej). Na podstawie wyznaczonych parametrów barwy w układzie obliczono parametry barwy w układzie współrzędnych przestrzennych (skali) $CIE L^*C^*h^\circ$ (gdzie: C – nasycenie, im mniejsza wartość, tym barwa jest mniej jaskrawa, intensywna, staje się wówczas szara; h° – kąt odcienia). Uzyskane wyniki pomiarów barwy próbek bez dodatku pigmentów oraz z dodatkiem pigmentu 1 i pigmentu 2, pozwoliły na wyznaczenie ΔL^* , Δa^* i Δb^* , które są miarą różnicy jasności, czerwieni (zieloni) oraz barwy żółtej lub niebieskiej próbki bada-

intense the color is, then it becomes grey; h° – hue angle). The obtained results of measurements of the color of the sintered samples of both masses, without the addition of pigments and the sintered samples with the addition of pigment 1 and pigment 2, allowed to determine the ΔL^* , Δa^* and Δb^* , which are a measure of the difference in lightness, in red (green) and in the yellow or blue color of the tested and standard samples. The standard samples were sintered samples made of Creaton mass without the addition of pigments. In addition, the differences in saturation ΔC and hue Δh° of the color of samples with the addition of pigments and mass samples without the addition of pigments were calculated.

Color analysis of clinker mass

Figure 2 shows the color of clinker masses without the addition of pigments and with the addition of pigment 1 and pigment 2. The presented data show that the addition of both pigments, regardless of the added amount, does not significantly change the color of the clinker mass. All parameters describing the color of masses with the addition of pigment 1 are similar. The lightness L oscillates around 53 – 57 units. Parameter a takes a positive value and is between 8 and 10 units, which indicates the share of red color in the color of the mass with the addition of pigment 1. The $+b$ parameter is between 19 and 21 units, this value suggests a significant proportion of yellow in the color of the mass. The mass with the addition of pigment 2 is characterized by a slightly lower lightness with the increase of the addition of pigment 2 (Fig. 2), the lightness changes from 55 to 50 units. On the other hand, the parameters $+a$ and $+b$, which are the measure of red and yellow, do not change significantly and are close to 6 units for $+a$ and from 14 to 16 units for $+b$. The color of all masses, i.e., without the additive and with the addition of pigments, is yellow-orange.

Color analysis of clinker products (bricks)

Based on the measured parameters in the CIELab system [9], presented in Fig. 3, it can be stated that **the shade of the clinker mass after firing is orange**. This is indicated by a significant, similar positive share in the recorded spectrum of red ($+a$) and yellow ($+b$), which is close to 20 units. The color is dark, as evidenced by a brightness of about 43 units. The addition of both pigments changes the color parameters of clinker bricks, especially the red and yellow color contents. With regard to the addition of pigment 1, regardless of the amount of this additive, the lightness remains

nej i wzorcowej. Ponadto obliczono różnice nasycenia ΔC i odcienia Δh° barwy próbek z dodatkiem pigmentów oraz wzorcowej.

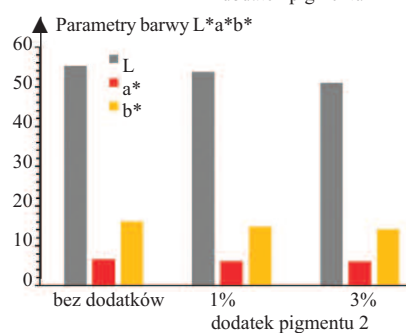
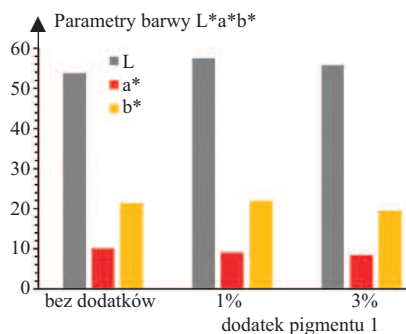


Fig. 2. Colour of clinker masses without and with the addition of pigments 1 and 2

Rys. 2. Barwa mas klinkierowych bez dodatku i z dodatkiem pigmentów 1 i 2

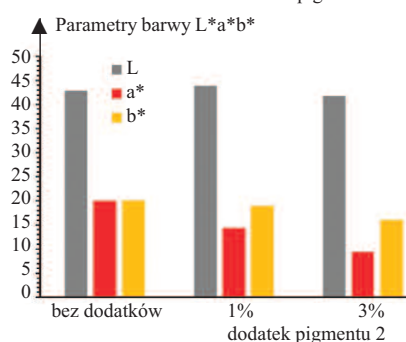
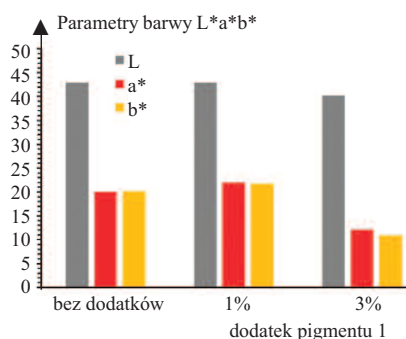


Fig. 3. Results of CIELab colour measurements of clinker bricks without and with the addition of pigments 1 and 2

Rys. 3. Wyniki pomiarów barwy w układzie CIELab cegieł klinkierowych bez dodatków i z dodatkiem pigmentów 1 i 2

Analiza barwy mas klinkierowych

Na rysunku 2 przedstawiono barwę mas klinkierowych bez dodatku oraz z dodatkiem pigmentu 1 i pigmentu 2. Dodatek obu pigmentów, niezależnie od ilości, nie zmienia znacznie barwy masy klinkierowej. Wszystkie parametry opisujące barwę mas z dodatkiem pigmentu 1 są zbliżone. Jasność L wynosi 53 – 57 jednostek. Parametr a przyjmuje wartość dodatnią i wynosi 8 ÷ 10 jednostek, co wskazuje na udział barwy czerwonej w barwie masy z dodatkiem pigmentu 1. Parametr $+b$ oscyluje między 19 a 21 jednostek i ta wartość sugeruje znaczny udział barwy żółtej w barwie masy. Masa z dodatkiem pigmentu 2 ma nieznacznie mniejszą jasność wraz ze zwiększeniem dodatku pigmentu 2 (rysunek 2), jasność zmienia się z 55 do 50 jednostek. Natomiast parametry $+a$ i $+b$, będące miarą czerwieni i żółci, nie zmieniają się wyraźnie i wynoszą ok. 6 jednostek w przypadku $+a$ oraz 14 ÷ 16 jednostek w przypadku $+b$. Barwa wszystkich mas, tzn. bez dodatku, jak i z dodatkiem pigmentów, jest żółtopomarańczowa.

Analiza barwy wyrobów klinkierowych (cegiał)

Na podstawie zmierzonych parametrów w układzie CIELab [9], przedstawionych na rysunku 3, można stwierdzić, że **odcień barwy masy klinkierowej po wypaleniu cegieł jest pomarańczowy**. Na to wskazuje istotny, zbliżony dodatni udział w rejestrowanym widmie barwy czerwonej ($+a$) i żółtej ($+b$), który wynosi ok. 20 jednostek. Barwa jest ciemna, o czym świadczy jasność wynosząca ok. 43 jednostek. Dodatek

the same and is between 40 and 45 units. A one-percent addition of pigment 1 slightly increases (by 2 – 3 units) the share of both parameters describing the color, i.e., +a and +b. On the other hand, the introduction of pigment 1 in the amount of 3 wt% causes a significant decrease in the measure of red +a to about 11 units and yellows +b to 15 units. Also, with the increase in the addition of pigment 2, the value of the +a parameter, which describes the red color, and the +b parameter, which describes the yellow color, decreases significantly. For parameter +a, it is reduced from approximately 20 units to 9 units for a 3% addition of pigment 2, and for parameter +b from 20 units to 16 units for a 3% addition of pigment 2. The lightness L of clinker bricks with 1 and 3% of pigment 2 does not change much and oscillates between 41 and 43 units.

The comparison of color measurements in the CIELab system with color measurements in the CIELCh system (Fig. 4) provides a full picture of the color of clinker bricks with the addition of both pigments. In the case of a brick without the addition of pigments, the determined value of the angle h° , describing the hue of the color, is about 45° , which suggests that the brick has an orange hue. The value of 45° is in the angular range of $0 - 90^\circ$, i.e., in the quadrant between red and yellow. Pigment 1 addition in the amount of 1 and 3 wt. % slightly ($2 - 3^\circ$) reduce the value of the hue angle, in other words, the proportion of red color in the hue increases. The addition of 1% of pigment 1 slightly increases the C^* saturation of the color, but the addition of this pigment in the amount of 3% decreases the saturation from 30 to 16 units, which suggests that the color of the bricks becomes more and more grey (subdued). In the case of the addition of pigment 2, there is a significant increase in the hue angle, which suggests that the proportion of yellow color in the brick color increases. Also in the case of pigment 2, as its addition increases, the saturation (C^*) of the color decreases, and the color becomes more grey [10] (Fig. 5).

The calculations carried out (Table 3) showing the differences in the color [11] of clinker bricks made of mass C without additives and of mass C with the addition of pigment 1 in the amount of 1 and 3%, confirm the changes in the color of bricks described above. In the case of pigment 1, the 1% addition does not change the lightness of the color, slightly increases the proportion of red (+ Δa) and yellow (+ Δb) colors, the hue of the brick color (Δh°) with the addition of 1% of pigment 1 does not change, the color of the brick is brighter (+ ΔC). The parameter $\Delta E \sim 2.5$ determining the total color difference indicates that even an inexperienced observer will notice the difference between the color of clinker brick

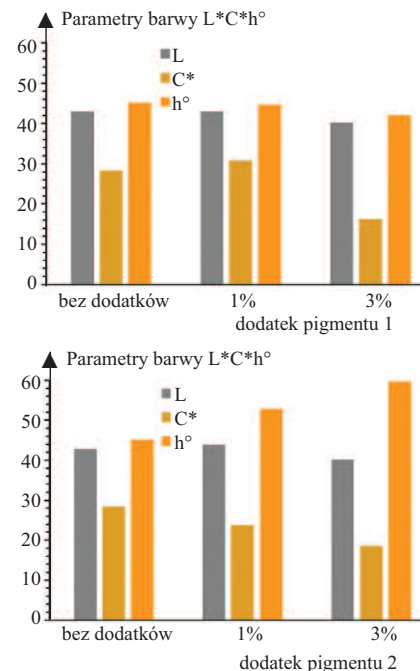


Fig. 4. Results of CIELCh° colour measurements of clinker bricks without and with the addition of pigments 1 and 2
Rys. 4. Wyniki pomiarów barwy w układzie CIELCh° cegieł klinkierowych bez dodatków i z dodatkiem pigmentów 1 i 2

le się zmienia i oscyluje między 41 a 43 jednostkami.

Zestawienie pomiarów barwy w układzie CIELab z pomiarami barwy w układzie CIELCh (rysunek 4) daje pełny obraz barwy cegieł klinkierowych z dodatkami obu pigmentów. W przypadku cegły bez dodatku pigmentów wyznaczona wartość kąta h° , opisującego odcień barwy, wynosi ok. 45° , co sugeruje, że ma odcień pomarańczowy. Wartość 45° znajduje się w zakresie kątowym $0 - 90^\circ$, a więc w ćwiartce pomiędzy barwą czerwoną a żółtą. Dodatek pigmentu 1 w ilości 1 i 3% mas. nieznacznie zmniejsza ($2 - 3^\circ$) wartość kąta odcienia, inaczej mówiąc w odcieniu zwiększa się udział barwy czerwonej. Dodatek pigmentu 1 w ilości 1% nieznacznie zwiększa nasycenie barwy C^* , natomiast dodatek tego pigmentu w ilości 3% powoduje zmniejszenie nasycenia z 30 do 16 jednostek, co sugeruje, że barwa cegieł staje się coraz bardziej szara (przytłumiona). W przypadku dodatku pigmentu 2 istotnie zwiększa się kąt odcienia, co sugeruje, że w barwie cegły zwiększa się udział barwy żółtej. Ponadto, wraz ze zwiększeniem ilości tego dodatku, zmniejsza się nasycenie (C^*) barwy, staje się bardziej szara [10] (rysunek 5).

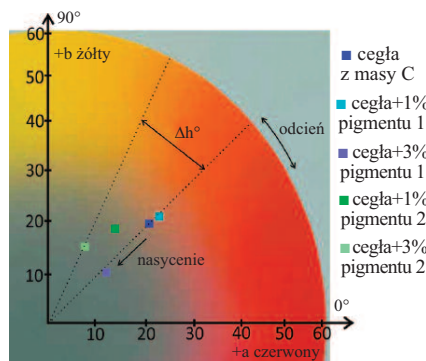


Fig. 5. Illustration of the colour and colour differences of clinker bricks without and with the addition of MnSi pigments
Rys. 5. Ilustracja barwy i różnic w barwie cegieł klinkierowych bez dodatku i z dodatkiem pigmentów MnSi

obu pigmentów zmienia parametry barwy cegieł klinkierowych, szczególnie udział barwy czerwonej i żółtej. W odniesieniu do dodatku pigmentu 1, niezależnie od ilości tego dodatku, jasność pozostaje na tym samym poziomie i wynosi 40 – 45 jednostek. Jednoprocentowy dodatek pigmentu 1 nieznacznie zwiększa (o 2 – 3 jednostki) udział obu parametrów opisujących barwę, tj. +a i +b. Natomiast wprowadzenie do masy 3% mas. pigmentu 1 powoduje istotne zmniejszenie miary czerwieni +a (ok. 11 jednostek) i żółci +b (do 15 jednostek). Wraz ze zwiększeniem dodatku pigmentu 2 istotnie zmniejsza się również wartość parametru +a, który opisuje barwę czerwoną, i parametru +b, który opisuje barwę żółtą. W przypadku 3% dodatku pigmentu 2 parametr +a ulega zmniejszeniu z ok. 20 do 9 jednostek, a parametr +b zmienia się z 20 na 16 jednostek. Jasność L cegieł klinkierowych z 1 i 3% dodatkiem pigmentu 2 niewie-

le się zmienia i oscyluje między 41 a 43 jednostkami.

Zestawienie pomiarów barwy w układzie CIELab z pomiarami barwy w układzie CIELCh (rysunek 4) daje pełny obraz barwy cegieł klinkierowych z dodatkami obu pigmentów. W przypadku cegły bez dodatku pigmentów wyznaczona wartość kąta h° , opisującego odcień barwy, wynosi ok. 45° , co sugeruje, że ma odcień pomarańczowy. Wartość 45° znajduje się w zakresie kątowym $0 - 90^\circ$, a więc w ćwiartce pomiędzy barwą czerwoną a żółtą. Dodatek pigmentu 1 w ilości 1 i 3% mas. nieznacznie zmniejsza ($2 - 3^\circ$) wartość kąta odcienia, inaczej mówiąc w odcieniu zwiększa się udział barwy czerwonej. Dodatek pigmentu 1 w ilości 1% nieznacznie zwiększa nasycenie barwy C^* , natomiast dodatek tego pigmentu w ilości 3% powoduje zmniejszenie nasycenia z 30 do 16 jednostek, co sugeruje, że barwa cegieł staje się coraz bardziej szara (przytłumiona). W przypadku dodatku pigmentu 2 istotnie zwiększa się kąt odcienia, co sugeruje, że w barwie cegły zwiększa się udział barwy żółtej. Ponadto, wraz ze zwiększeniem ilości tego dodatku, zmniejsza się nasycenie (C^*) barwy, staje się bardziej szara [10] (rysunek 5).

Przeprowadzone obliczenia pokazujące różnice w barwie [11] cegły klinkierowej wykonanej z masy C bez lub z dodatkiem pigmentu 1 w ilości 1 i 3% mas. (tabela 3), potwierdzają opisane zmiany

Table 3. Parameters to compare the colour of bricks made of C mass without additives and coloured with pigments 1 and 2 at 1 and 3 wt. %

Tabela 3. Parametry pozwalające na porównanie barwy cegieł wykonanych z masy C bez dodatków oraz barwionych pigmentami 1 i 2 w ilości 1 oraz 3% mas.

Compare the colour of bricks made of C mass without additives with bricks coloured:/ Porównanie barwy cegły wykonanej z masy C bez dodatków z cegłą:	ΔL	Δa	Δb	ΔC	Δh°	ΔE
With 1% pigment 1/Z dodatkiem 1% mas. pigmentu 1	0,05	1,93	1,60	2,49	-0,44	2,50
With 3% pigment 1/Z dodatkiem 3% mas. pigmentu 1	-2,69	-7,93	-9,21	-12,09	-3,09	12,44
With 1% pigment 2/Z dodatkiem 1% mas. pigmentu 2	1,05	-5,66	-1,10	-4,55	7,80	5,85
With 3% pigment 2/Z dodatkiem 3% mas. pigmentu 3	-1,08	-10,61	-9,73	-9,73	14,55	11,39

ΔL , Δa , Δb , ΔC , Δh° , ΔE – różnice w jasności, w czerwieni (zieloni), w barwie żółtej lub niebieskiej, nasyceniu i odcieniu próbki badanej i wzorcowej

without the addition and with a 1% addition of pigment 1. The 3% addition of pigment 1 causes the brick color to become darker ($-\Delta L$), significantly less red ($-\Delta a$) and less yellow ($-\Delta b$). A negative value of Δh° , amounting to -3.09° , suggests that the hue of the brick color with the addition of 3% of pigment 1 is redder, and the color saturation of $-\Delta C$ is significantly reduced. The ΔE parameter of 12.44, which is significantly greater than 5, allows claiming that two different colors can be observed.

The addition of 1% of pigment 2 makes the color of the brick lighter ($+\Delta L$) compared to a brick without additives, clearly less red ($-\Delta a$) and slightly less yellow ($-\Delta b$) and less saturated ($-\Delta C$). On the other hand, the addition of pigment 2 in the amount of 3% makes the color of the brick darker ($-\Delta L$) and significantly less red ($-\Delta a$) and yellow ($-\Delta b$), as well as significantly less saturated ($-\Delta C = -9.73$). In the case of both additives, i.e., 1 and 3%, the hue of the color shifts clearly toward the yellow color ($+\Delta h^\circ$), and $\Delta E > 5$ shows that two different colors are observed in relation to a brick without the addition and with the addition of pigment 2 in the amount of 1 and 3%.

The described color and differences in the color of bricks without the addition of pigments and with 1 and 3% addition of both pigments are illustrated in Fig. 6. The determined color parameters very accurately reflect the actual color of clinker bricks with the addition of pigment 1 and pigment 2. The change in the color of bricks with the addition of both pigments is most likely caused by chemical reactions between the pigments and the components of the clinker mass during firing. As a result of the reaction, especially in the case of manganese, it is possible to change its oxidation state, and it has a significant effect on the color. In addition, substitutions in the crystal structures of compounds present in the clinker mass (such as kaolinite, illite) by manganese and other cations found in pigments cannot be excluded. The presence of substitutions within the cations of colorless crystal structures, according to the crystal field theory, also has a significant impact on their color.

Summary

Based on the conducted measurements, mainly of the colour, it can be concluded that the addition of waste materials from

w barwie cegieł. W przypadku pigmentu 1 jednoprocentowy dodatek nie zmienia jasności barwy, nieznacznie zwiększa udział barw czerwonej ($+\Delta a$) i żółtej ($+\Delta b$). Odcień barwy cegły (Δh°) nie zmienia się. Parametr $\Delta E \sim 2,5$ określający całkowitą różnicę barw wskazuje, że nawet niedoświadczony obserwator zauważy różnicę pomiędzy barwą cegły klinkierowej bez dodatku i z 1% dodatkiem pigmentu 1. Trzyprocentowy dodatek pigmentu 1 powoduje, że barwa cegły staje się ciemniejsza ($-\Delta L$), istotnie mniej czerwona ($-\Delta a$) i mniej żółta ($-\Delta b$). Ujemna wartość Δh° , wynosząca $-3,09^\circ$, sugeruje, że odcień barwy cegły jest bardziej czerwony (istotnie zmniejsza się nasycenie barwy $-\Delta C$). Parametr ΔE wynoszący 12,44 pozwala na stwierdzenie, że można zaobserwować dwie różne barwy.

W porównaniu z cegłą bez dodatków jednoprocentowy dodatek pigmentu 2 sprawia, że barwa cegły jest jaśniejsza ($+\Delta L$), wyraźnie mniej czerwona ($-\Delta a$) i nieznacznie mniej żółta ($-\Delta b$) oraz mniej nasycona ($-\Delta C$). Natomiast dodatek pigmentu 2 w ilości 3% powoduje, że barwa cegły jest ciemniejsza ($-\Delta L$) oraz znacznie mniej czerwona ($-\Delta a$) i żółta ($-\Delta b$), jak również istotnie mniej nasycona ($-\Delta C = -9,73$). W przypadku obu dodatków, tj. 1 i 3%, odcień barwy przesuwa się wyraźnie w kierunku barwy żółtej ($+\Delta h^\circ$), a $\Delta E > 5$ pokazuje, że obserwuje się dwie różne barwy w odniesieniu do cegły bez dodatku i z dodatkiem pigmentu 2 w ilości 1 oraz 3%.

Różnice w barwie cegieł bez dodatku pigmentów oraz z 1 i 3% dodatkiem obu pigmentów ilustruje rysunek 6. Parametry bardzo dokładnie oddają rzeczywistą barwę cegieł klinkierowych z dodatkiem pigmentu 1 i pigmentu 2. Zmiana barwy cegieł z

dodatkiem obu pigmentów jest najprawdopodobniej spowodowana reakcjami chemicznymi zachodzącymi w trakcie wypalania pomiędzy pigmentami i składnikami masy klinkierowej. W wyniku reakcji, szczególnie w przypadku manganu, możliwa jest zmiana stopnia utlenienia, co ma istotny wpływ na barwę. Ponadto nie można wykluczyć podstawień w strukturach krystalicznych związków obecnych w masie klinkierowej (takich jak: kaolinit, illit) przez mangan i inne kationy występujące w pigmentach. Obecność podstawień w obrębie kationów bezbarwnych struktur krystalicznych, zgodnie z teorią pola krystalicznego, ma również istotny wpływ na ich barwę.

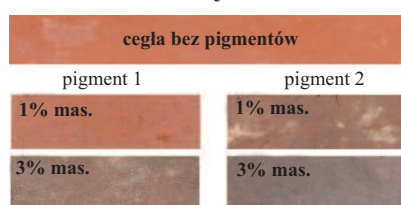


Fig. 6. The colour of clinker bricks
Rys. 6. Barwa cegieł klinkierowych

the production of ferroalloys affects the color of clinker bricks. It was found that the color changes depend on the chemical composition of the waste used, primarily on the amount of manganese. It can be seen that a small addition of pigment with a lower content of manganese (pigment 1) improves the color parameters, while the same pigment added in the amount of 3% noticeably reduces the color saturation, the color becomes more and more gray. Pigment 2 containing much more manganese than pigment 1, regardless of the amount in which it is introduced into the clinker mass, significantly reduces the color saturation.

It is possible to dispose of MnSi waste, but it should be taken into consideration that waste added, even in small amounts, has a significant impact on the color of clinker bricks after firing.

The work was carried out as part of the project of priority axis 1 Knowledge economy of the Regional Operational Programme for the Małopolska Region for 2014 – 2020, entitled: "Development of a technology for the production of pigment for dyeing red ceramics with the use of MnSi waste generated in the production of ferroalloys with contract number RPMP.01.02.01-12-0497/17-00" implemented by FERROCARBO Sp. z o.o. in cooperation with AGH.

Received: 15.07.2024

Revised: 09.09.2024

Published: 25.11.2024

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dodatek surowców odpadowych z produkcji żelazostopów wpływa na barwę cegieł klinkierowych. Ustalono, że zmiana barwy zależy od składu chemicznego zastosowanego odpadu, przede wszystkim od ilości manganu. Można zauważyć, że niewielki dodatek pigmentu 1, o mniejszej zawartości manganu, poprawia parametry barwy, natomiast ten sam pigment dodany w ilości 3% zmniejsza zauważalnie nasycenie barwy, barwa staje się coraz bardziej szara. Pigment 2 zawierający znacznie więcej manganu niż pigment 1, niezależnie od ilości, w jakiej jest wprowadzany do masy klinkierowej, zmniejsza istotnie nasycenie barwy.

Praca została zrealizowana w ramach projektu I Osi Priorytetowej Gospodarka Wiedzy Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Małopolskiego na lata 2014 – 2020, pt.: „Opracowanie technologii produkcji pigmentu do barwienia ceramiki czerwonej z wykorzystaniem odpadu MnSi powstającego przy produkcji żelazostopów o numerze umowy RPMP. 01.02.01-12-0497/17-00” realizowanego przez FERROCARBO Sp. z o.o. we współpracy z AGH.

Artykuł wpłynął do redakcji: 15.07.2024 r.

Otrzymało poprawiony po recenzjach: 09.09.2024 r.

Opublikowano: 25.11.2024 r.

Literature

[1] Stolboushkin A, Akst D, Fomina O, Ivanov A. Structure and properties of ceramic brick colored by manganese-containing wastes. MATEC Web Conf. 2018; <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814302009>.

[2] Pavlova IA, Sapozhnikova M, Farafontova EP. The Effect of Manganese-Containing Pigment on the Strength of Ceramic Bricks. Mater Sci Forum. 2020; <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.329>.

[3] Zhang J, Li R, Nie D, Zhang Y. Preparation of building ceramic bricks using waste residue obtained by mutual treatment of electrolytic manganese residue and red mud. Ceram Int. 2023; <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.083>.

[4] He D, Shu J, Wang R, Chen M, Wang R, Gao Y, Liu R, Liu Z, Xu Z, Tan D, Gu H, Wang N, A critical review on approaches for electrolytic manganese residue treatment and disposal technology: Reduction, pretreatment, and reuse. J Hazard Mater. 2021; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126235>.

[5] Stolecki J. Porównanie wybranych surowców stosowanych do produkcji wyrobów klinkierowych. [https://domzcegły.pl/baza-wiedzy/porownanie-wy-](https://domzcegły.pl/baza-wiedzy/porownanie-wybranych-surowcow-stosowanych-do-produkcji-wyrobow-klinkierowych)

[branych-surowcow-stosowanych-do-produkcji-wyrobow-klinkierowych](https://domzcegły.pl/baza-wiedzy/porownanie-wybranych-surowcow-stosowanych-do-produkcji-wyrobow-klinkierowych). (dostęp 12.05.2024).

[6] Dzik C. Pigmenty ceramiczne: wytwarzanie i stosowanie. Opole, Warszawa: Wydawnictwo Instytut Śląski; 2016.

[7] Bielański A. Chemia ogólna i nieorganiczna. Warszawa: Państwowe Wydawnictwa Naukowe; 1976.

[8] Kareem Jassem E, Mustafa Abdul Majeed A, Mossa Umran N. The Effect of Temperature on Structural and optical properties of Manganese Oxide Nanoparticles. J Phys Conf Ser. 2019; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1279/1/012004>.

[9] Podstawy pomiaru barwy kontrola barwy od postrzegania do pomiaru. <https://www.konicaminolta.pl/pl-pl/urzedzenia-pomiarowe/centrum-wiedzy/pomiar-koloru/podstawy-pomiaru-barwy>. (dostęp 18.02.2023).

[10] Mokrzycki W, Tatol M. Color difference Delta E – A survey. Mach Graph Vis. 2011; 20: 383 – 411.

[11] Saviuc Paval AM, Victor Sandu A, Marcel Popa I, Anca Sandu IC, Petru Berteau A, Sandu I. Colorimetric and microscopic study of the thermal behavior of new ceramic pigments. Microsc Res Tech. 2013; <https://doi.org/10.1002/jemt.22201>.